

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-212579

(43)公開日 平成5年(1993)8月24日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 3 K 35/22	3 1 0 A	7362-4E		
C 0 8 K 3/00				
5/09				
5/13				
5/17				

審査請求 未請求 請求項の数 4(全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平4-19906	(71)出願人	000108742 タツタ電線株式会社 大阪府東大阪市岩田町2丁目3番1号
(22)出願日	平成4年(1992)2月5日	(72)発明者	杉本 健一朗 東大阪市岩田町2丁目3番1号 タツタ電線株式会社内
		(72)発明者	杉山 和典 東大阪市岩田町2丁目3番1号 タツタ電線株式会社内
		(72)発明者	脇田 真一 東大阪市岩田町2丁目3番1号 タツタ電線株式会社内
		(74)代理人	弁理士 鎌田 文二 (外2名)

(54)【発明の名称】 半田付け可能な導電性ペースト

(57)【要約】

【目的】 導電性等の諸特性の低下を招くことなく、低活性度のハロゲンフラックスを使用にも良好な半田付け特性を有する銅ペーストとする。

【構成】 金属銅粉：85～95重量％、レゾール型フェノール樹脂：15～5重量％、その両者の合計100重量部に対し、飽和脂肪酸などの分散剤：0.5～8重量部、金属キレート形成剤：1～50重量部、トコフェロール：0.1～1.5重量部から成る。金属銅粉は、形状が樹枝状、平均粒子径：2～30μm、かさ密度：1.5～3.5g/cc、比表面積と水素還元減量の比：15000以上とする。トコフェロールは銅粉の酸化を防止し、半田付け時の銅くわれを抑制して半田付け性を向上させる。このため、低活性度のハロゲンフラックスを使用しても良好な半田付け性を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属銅粉A85～95重量%と、レゾール型フェノール樹脂B15～5重量%と、その両者A、Bの合計100重量部に対し、分散剤として、飽和脂肪酸、不飽和脂肪酸若しくはそれらの金属塩又は飽和脂肪酸若しくは不飽和脂肪酸を末端に有するチタンカップリング剤0.5～8重量部と、金属キレート形成材1～50重量部と、半田付け促進剤としてのトコフェロール0.1～1.5重量部とから成る半田付け可能な導電性ペースト。

【請求項2】 上記レゾール型フェノール樹脂Bは、それが有する2-1置換体、2、4-2置換体、2、4、6-3置換体、メチロール基、ジメチレンエーテル、フェニル基の赤外分光法による赤外線透過率を1、m、n、a、b、cとすると、各透過率の間に下記(イ)、(ロ)、(ハ)、(ニ)の関係が成り立つものとしたことを特徴とする請求項1記載の半田付け可能な導電性ペースト。

(イ) $1/n = 0.8 \sim 1.2$

(ロ) $m/n = 0.8 \sim 1.2$

(ハ) $b/a = 0.8 \sim 1.2$

(ニ) $c/a = 1.2 \sim 1.5$

【請求項3】 上記金属銅粉Aは、形状が樹枝状、平均粒子径が $2 \sim 30 \mu\text{m}$ 、かさ密度が $1.5 \sim 3.5 \text{ g/cc}$ 、比表面積(cm^2/g)と水素還元減量(%)との比(cm^2/g) / (%)が1000以上であることを特徴とする請求項1又は2記載の半田付け可能な導電性ペースト。

【請求項4】 上記金属銅粉Aに上記トコフェロールを被着又は付着させたことを特徴とする請求項1、2又は3記載の半田付け可能な導電性ペースト。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、銅粉末を含有する良好な導電性を有する導電性ペーストに関し、より詳しくは、絶縁基体上にスクリーン印刷などで導電回路を形成し、回路の塗膜を加熱硬化させた後、該塗膜上にフラックスを塗布して直接に半田付けをすることができる導電性ペーストに関する。

【0002】

【従来の技術】 銀ペーストの比抵抗は、 $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 級と良好な導電性を有するので、電子機器の印刷回路用材料として従来から広く使用されてきた。しかし、銀粉末は高価であり、コストに占める割合も大きく、且つ銀ペーストで形成された導電回路に湿潤雰囲気中で直流電圧を印加すると、銀マイグレーションを起し回路を短絡する事故が発生する。このため、銀ペーストに代替し得る安価な銅ペーストの出現が強く要望される。

【0003】 この銅ペーストが具備すべき点は、①銀ペーストと同等な導電性を有すること、②スクリーン印

刷、凹版印刷が容易であること、③絶縁基体上への塗膜の密着性がよいこと、④細線回路が形成できること、⑤塗膜上への半田付け性と半田付け強度がすぐれていること、⑥半田コート回路の導電性が長期にわたって維持できること、などである。

【0004】 このような状況の下、本願発明者らは、特願昭61-75302号(特開昭62-230869号)および特願昭61-75303号(特開昭62-230870号)、特願昭63-167229号(特開平2-16172号)、特願平1-139572号(特開平3-6254号)などにおいて、半田付け可能な導電塗料(導電性ペースト)を提案した。

【0005】 これらの導電性ペーストは、金属銅粉、フェノール樹脂、分散剤としての飽和脂肪酸又は不飽和脂肪酸の金属塩、金属キレート形成剤の所要量からなるものであり、上記要望点①～⑥を十分に満足する。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、近年、地球環境問題である特定フロンによるオゾン層の破壊問題から、従来半田付け後のフラックスの洗浄に使用していたフロンを使用しない方向に進んでいる。しかしながら、前記従来の各導電性ペーストにおいては、半田付け時に活性度の高いハロゲンを含むフラックス(MIL-14256で規定するRA級)を使用する必要があり、このフラックスを使用して半田付けした場合、ハロゲンの絶縁体への悪影響を避けるため、フラックスの残渣をフロンで洗浄しなければならぬ。

【0007】 そこで、本発明の課題は、半田付け後のフラックスの洗浄を必要としない活性度の低いノンハロゲンフラックス(同RA級)を使用しても、上記要望点①～⑥を十分に満足し得るようにすることにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決するために、本発明に係る導電性ペーストにおいては、金属銅粉A85～95重量%と、レゾール型フェノール樹脂B15～5重量%と、その両者A、Bの合計100重量部に対し、分散剤として、飽和脂肪酸、不飽和脂肪酸若しくはそれらの金属塩又は飽和脂肪酸若しくは不飽和脂肪酸を末端に有するチタンカップリング剤0.5～8重量部と、金属キレート形成材1～50重量部と、半田付け促進剤としてのトコフェロール0.1～1.5重量部とから成る構成を採用したのである。

【0009】 上記金属銅粉の配合量が85重量%未満では、半田付け性が悪くなり、逆に95重量%を超えると、金属銅粉が十分にバインドされず、得られる塗膜も脆くなり、所望の半田付け強度が得られず、導電性が低下すると共にスクリーン印刷性も悪くなる。

【0010】 金属銅粉は、樹枝状、平均粒子径： $2 \sim 30 \mu\text{m}$ 、かさ密度： $1.5 \sim 3.5 \text{ g/cc}$ 、比表面積(cm^2/g)と水素還元減量(%)との比(cm^2/g)

／(％)：11000以上とする。平均粒子径：2 μ m未満では酸化され易く、得られる塗膜の導電性が低下し、半田付け性が悪くなり、とくに高い半田付け性を要求する場合には、上記比は15000以上とする。

【0011】レゾール型フェノール樹脂が5重量%未満では、金属銅粉が十分にバインドされず、得られる塗膜も脆くなり、導電性が低下すると共にスクリーン印刷性が悪くなる。逆に15重量%を超えるときは、半田付け性が好ましいものとならない。

【0012】上記金属銅粉及びフェノール樹脂のそれぞれの重量%から、両者の重量比は、金属銅粉：樹脂＝85～95：15～5となるが、この比率と体積固有抵抗率との関係は金属銅粉のかき密度により左右され、一般的に図1の如き関係を持っている。このため、この関係に基づいて、その重量比は適宜に選定する。

【0013】上記レゾール型フェノール樹脂Bは、それがある2-1置換体、2、4-2置換体、2、4、6-3置換体、メチロール基、ジメチレンエーテル、フェニル基の赤外分光法による赤外線透過率を1、m、n、a、b、cとすると、各透過率の間に下記(イ)、(ロ)、(ハ)、(ニ)の関係が成り立つものとする。とよい。

【0014】(イ) $1/n = 0.8 \sim 1.2$

(ロ) $m/n = 0.8 \sim 1.2$

(ハ) $b/a = 0.8 \sim 1.2$

(ニ) $c/a = 1.2 \sim 1.5$

その化学量、2-1置換体量を λ 、2、4-2置換体量を μ 、2、4、6-3置換体量を ν 、メチロール基量を α 、ジメチレンエーテル量を β 、フェニル基量を γ とすると、前記構成の $1/n$ 、 m/n が大きいということ、 λ/ν 、 μ/ν が小さいことになる。すなわち、2-1置換体量 λ 、2、4-2置換体量 μ 、に比して、2、4、6-3置換体量 ν が多いということを意味する。

【0015】また、前記構成の b/a 、 c/a が大きいということは、 β/α 、 γ/α が小さいということになる。すなわち、ジメチレンエーテル量 β 、フェニル基量 γ に比して、メチロール基量 α が多いということを意味する。

【0016】一般に2、4、6-3置換体量 ν が大きくなると、レゾール型フェノール樹脂の架橋密度が大きくなるため、前記 λ/ν 、 μ/ν が小さい方が、すなわち、 $1/n$ 、 m/n が大きい方が塗膜の導電性は良くなる。しかし、逆に塗膜が硬く、脆くなる傾向を示し、物理的特性が悪くなる。また、 β/α が小さいと塗膜の半田付け性が悪くなり、 γ/α が大きいと塗膜の導電性が悪くなる。

【0017】従って、得られる導電性ペーストにおいて、塗膜の硬さを適切に、良好な導電性と半田付け性

とを兼備するレゾール型フェノール樹脂としては、前記構成に示す $1/n$ 、 m/n 、 b/a がそれぞれ0.8～1.2、 c/a が1.2～1.5とするのが好ましい。

【0018】飽和脂肪酸若しくは不飽和脂肪酸又はそれらの金属塩とは、飽和脂肪酸にあっては、炭素数16～20のバルミチン酸、ステアリン酸、アラキシン酸など、不飽和脂肪酸にあっては炭素数16～18のゾーマリン酸、オレイン酸、リノレン酸などで、それらの金属塩にあってはカリウム、銅、アルミニウム、ナトリウム、亜鉛などの金属との塩である。また、チタンカップリング剤はこれらの脂肪酸を骨格に有するものである。

【0019】これらの分散剤の使用は、金属銅粉とレゾール型フェノール樹脂との配合において、金属銅粉の樹脂中への微細分散を促進し、導電性の良好な塗膜を形成するので好ましい。

【0020】分散剤の配合量が、0.5重量部未満では、金属銅粉の微細分散性が期待できず、逆に8重量部を超えるときは、塗膜の導電性を低下させ、塗膜と基板との密着性の低下をまねくので好ましくない。好ましくは1～3重量部である。

【0021】金属キレート形成剤には、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、トリエチレンジアミン、トリエチレントラアミン、などの脂肪酸アミンから選ばれる少なくとも一種を使用する。

【0022】添加する金属キレート形成剤は、金属銅粉の酸化を防止し、導電性の維持に寄与すると共に、半田付け性をより向上させる。

【0023】金属キレート形成剤の配合量が、1重量部未満では導電性が低下し、且つ半田付け性も好ましいものとならない。逆に50重量部を超えるときは、塗料自体の粘度が下がり過ぎて印刷性に支障をきたすので好ましくない。

【0024】トコフェロールは、本願発明者らが知見した半田付け促進剤であり、天然、合成いずれでもよい。この促進剤は金属銅粉に被着又は付着すれば、金属銅粉の酸化を防止して防錆剤の役目を果たするとともに、半田付け時の銅くわれ(銅粉の半田中への拡散)を抑制し、良好な半田付け性を得るのに寄与する。

【0025】そのトコフェロールの配合量が0.1重量部未満では、防錆性及び半田付け性が低下する。逆に1.5重量部を超えると、導電性が低下するとともに、基材との密着性が低下する。

【0026】本発明に係る導電性ペーストには、粘度調節をするために、通常の有機溶剤を適宜使用することができる。例えば、ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート、ブチルセロソルブ、メチルイソブチルケトン、トルエン、キシレンなどの公知の溶剤である。

【0027】

【実施例】以下、実施例、参考例、比較例にもとづいて

本発明を更に詳細に説明する。

【0028】粒径5〜10 μ mの樹枝状金属銅粉、赤外線透過率比、1/n=1.03、m/n=1.02、b/a=0.96、c/a=1.31のレゾール型フェノール樹脂、オレイン酸カリウム、トリエタノールアミン、 α -トコフェロールをそれぞれ表1に示す割合で配合（重量部）し、溶剤として若干のブチルカルビトールを加えて、20分間三軸ロールで混練し、実施例1〜3、参考例1、2、比較例1〜3の導電性ペーストをそれぞれ調整した。これをスクリーン印刷法によりガラス・エポキシ樹脂基板上に、巾0.4mm、厚さ30 \pm 5 μ m、長さ20mmのS形導電回路を形成し、130〜1*

*80℃×10〜60分間加熱して塗膜を硬化させた。

【0029】なお、実施例の金属銅粉は、平均粒径：8 μ m、かさ密度：2.0g/cc、比表面積：4500cm²/g、水素還元減量：0.26%のものとした。

【0030】つぎに、各導電回路基板を、RMA級のノンハロゲンフラックス槽及び有機酸系（RA級）のフラックス槽に浸漬し、次いで240℃の溶融半田槽に浸漬して半田付けした。その各導電回路の諸特性を調べた結果を表1下欄に示す。

【0031】

【表1】

配合単位=重量%

配合材料	実施例			参考例		比較例		
	1	2	3	1	2	1	2	3
金属銅粉	90	90	90	90	87	80	97	90
レゾール型フェノール樹脂	10	10	10	10	13	20	3	10
オレイン酸カリウム	2	2	—	2	2	2	2	2
ブチルカルビトール	—	—	2	—	—	—	—	—
トリエタノールアミン	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
トコフェロール	0.1	1.5	0.5	—	—	—	—	2.0
塗膜の導電性 ($\times 10^{-4}\Omega \cdot \text{cm}$)	0.7	0.9	0.8	0.5	0.6	1.0	—	3
塗膜の密着性	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	0/100
半田付け性	(I)	○	○	○	△	×	×	○
	(II)	○	○	○	○	○	×	○
半田付け強度(kg)	8	6	8	7	7	—	3	2
印刷性	○	○	○	○	○	○	△	○

(注)・半田付け性 (I) は、RMAタイプのフラックスで評価した。

・半田付け性 (II) は、有機酸系のフラックスで評価した。

【0032】ここに、塗膜の導電性は、加熱硬化された塗膜の体積固有抵抗を測定した値である。塗膜の密着性は、JIS K5400(1990)の基盤目試験方法に準じて、塗膜上に互に直交する縦横11本ずつの平行線を1mmの間隔で引いて、1cm²中に100個のます目ができるように基盤目状の切り傷を付け、その上からセロハンテープで塗膜を引きはがしたときに、絶縁基板上に残る塗膜の基盤目個数を求めたものである。

【0033】半田付け性は、塗膜上に半田付けされた状態を低倍率の実体顕微鏡によって観察し、下記の基準によって評価した。

○印：表面平滑で全面に半田が付着しているもの

△印：部分的に塗膜が露出しているもの

×印：部分的にしか半田が付着していないもの。

【0034】印刷性は、粘度調整して得られた導電性ペースト※

※ペーストを用いてスクリーン印刷法により導電回路を形成するに際して、その印刷の容易性を観察し、下記の基準により評価した。

○印：導電回路の形成が良好なもの

△印：導電回路の形成が少々困難なもの

×印：導電回路の形成が困難なもの。

【0035】半田付け強度は、ガラス・エポキシ樹脂基板（例えば、G10）上に直径3mm ϕ のランドで、厚さが25〜30 μ mの塗膜を形成させ、130〜180℃×10〜60分間加熱して塗膜を硬化させた後、そのランド上にリード線（0.8mm ϕ の錫メッキ軟銅線）を垂直に半田付け（635Snの共晶半田を使用）をし、前記基板を固定して50mm/分の引張速度でリード線を垂直に引張り、その強度を求めたものである。

【0036】なお、参考例1、2は、上記特願平1-1

39572号(特開平3-6254号)の要旨の構成に基づくものである。

【0037】その結果からわかるように、実施例1〜3及び参考例1、2は、特定の配合材料が適切に組合わされているので、塗膜の導電性、塗膜の密着性、半田付け強度、印刷性、などの諸特性が良好であるが、半田付け性は、参考例1、2は活性度の高い有機酸系のフラックスでは良好な半田付け性が得られるが、活性度の低いRMAタイプのフラックスでは、良好な半田付け性は得られない。これに反し、トコフェロールを加えた実施例1〜3では、活性度の低いRMAタイプのフラックスにおいても、良好な半田付け性が得られている。

【0038】次に、比較例についてみると、比較例1は金属銅粉が少ないため、半田付け性において導電回路の部分的にしか半田が付着しないので好ましくない。比較例2は、金属銅粉が多く、金属銅粉が十分にバインドされないため、塗膜の導電性が不安定であって、得られる塗膜も脆く、又スクリーン印刷性が稍困難で好ましくない。比較例3はトコフェロールが多く、塗膜の密着性が悪い。

【0039】実施例は導電回路の形成についてであるが、本発明の導電性ペーストは電子機器部品、回路の電極、スルーホール接着剤、電磁、静電しゃへい層などの

種々のペーストとして使用し得る。

【0040】

【発明の効果】本発明は以上のように構成し、活性度の低いフラックスを使用した場合においても、良好な半田付け性を得られると共に、良好な導電性を得るようにしたので、従来のように、回路などの塗膜に活性化処理を施して、無電解メッキするか、又は、電気メッキを行なう必要がなく、印刷回路の形成工程等が大幅に短縮され、経済的メリットが多大である。

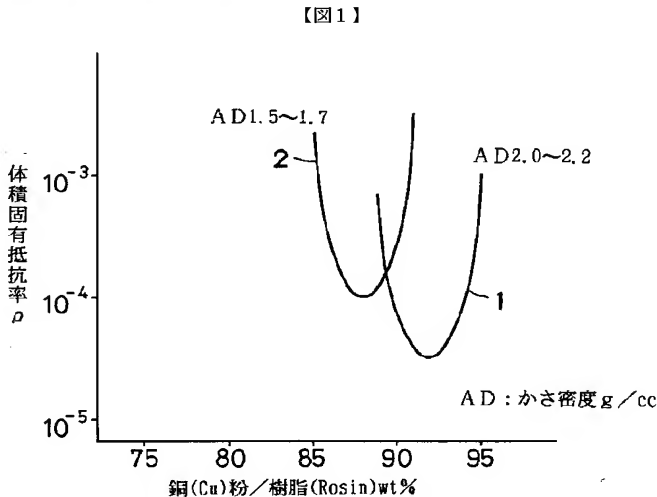
【0041】また、従来活性度の高いフラックスを使用した場合、半田付け後にフロン等の洗浄溶剤で、フラックスの残渣を洗浄する必要があったが、本発明の導電性ペーストにおいては、活性度の低いRMAタイプのフラックスで十分な半田付けが可能のため、フラックスの残渣をフロン等の洗浄溶剤で洗浄する必要がなくなり、地球環境問題においても有利である。

【図面の簡単な説明】

【図1】銅粉／樹脂バインダーの比率に対するそのペーストの体積固有抵抗率特性図

【符号の説明】

- 1 かさ密度2.0〜2.2g/ccにおける特性曲線
- 2 かさ密度1.5〜1.7g/ccにおける特性曲線



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵

C 0 8 L 61/10

C 0 9 D 5/24

H 0 5 K 3/34

識別記号

L N F

P Q W

弁内整理番号

8215-4 J

7211-4 J

H 9154-4 E

F I

技術表示箇所

PAT-NO: JP405212579A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 05212579 A
TITLE: CONDUCTIVE PASTE WHICH CAN
BE SOLDERED
PUBN-DATE: August 24, 1993

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SUGIMOTO, KENICHIRO	
SUGIYAMA, KAZUNORI	
WAKITA, SHINICHI	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TATSUTA ELECTRIC WIRE & CABLE CO LTD	N/A

APPL-NO: JP04019906
APPL-DATE: February 5, 1992

INT-CL (IPC): B23K035/22 , C08K003/00 , C08K005/09 ,
C08K005/13 , C08K005/17 , C08L061/10 , C09D005/24 ,
H05K003/34

US-CL-CURRENT: 219/85.2

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the copper paste having favorable soldering characteristics for using a low-activity halogen flux without entailing the degradation in various characteristics, such as electrical conductivity.

CONSTITUTION: This conductive paste consists of 0.5 to 8 pts.wt. dispersant, such as satd. fatty acid, 1 to 50 pts.wt. metal chelate forming agent and 0.1 to 1.5 pts.wt. tocopherol per 100 pts.wt. in total of both of 85 to 95wt.% metallic copper powder and 15 to 5wt.% resol type phenolic resin. The metallic copper powder having a dendrite shape, 2 to 30 μ m average particle size, 1.5 to 3.5g/cc bulk density and ≥ 15000 ratio of the specific surface area and loss of weight of hydrogen by reduction is used. The tocopherol improves solderability by preventing the oxidation of the copper powder and suppressing the copper spending at the time of soldering. The good solderability is, therefore, obtd. even if the low-activity halogen flux is used.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio